

研究简报

双相滴定法测定 2-长碳链取代苯并咪唑的含量

王磊 庞正智* 卢艳华 魏华
(北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

摘要:文中采用了双相滴定法中的亚甲基蓝逆滴定法分析了3种2-长碳链取代的苯并咪唑化合物的含量。并采用以往的薄层-非水滴定法对所得的结果进行了验证,证明本方法结果准确。

关键词:双相滴定法;亚甲基蓝逆滴定法;2-取代苯并咪唑

中图分类号:O658.1

引言

苯并咪唑及其衍生物以其特殊的性能在防腐、感光、医药和电子方面得到了广泛的应用,因此对这类物质的相关研究具有重要的学术价值和使用价值。长期以来,对该类化合物含量的经典分析方法是非水滴定法,该法的准确度虽然较高,但是操作不方便,成本较高,并且在一定程度上对人体有害^[1]。文献[2]报道了用双相滴定法分析药物中1位取代咪唑衍生物的含量,说明用双相滴定法对咪唑类化合物的分析是可行的。本文采用双相滴定法中的亚甲基蓝分相逆滴定法对3种2-长碳链取代苯并咪唑化合物的含量进行了分析,发现本方法不但可行,而且不需对样品进行预处理,操作简便。

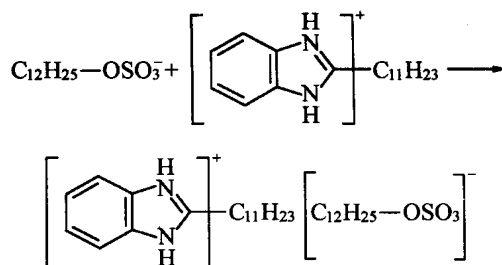
1 实验部分

1.1 实验原理

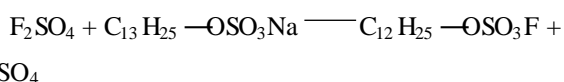
本实验所采用的亚甲基蓝分相逆滴定法^[3]是双相滴定法的一种,是在阳离子表面活性剂溶液中加入酸性亚甲基蓝溶液和氯仿,用阴离子表面活性剂溶液进行滴定,直至氯仿层和水层颜色相同。此法系利用了阳离子型和阴离子型溶剂之间的沉淀反应。

滴定过程中,发生如下反应(以2-十一烷基苯并咪唑为例)

1)滴定时



2)到达终点时



式中:F表示亚甲基蓝分子, F_2SO_4 表示亚甲基蓝硫酸盐, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{OSO}_3\text{F}$ 表示亚甲基蓝络合盐,蓝色、溶于氯仿。

1.2 实验仪器及药品

十二烷基硫酸钠(SDS)、溴代十六烷基吡啶、GF254薄层硅胶,分析纯,北京双环化学试剂厂;氯仿、亚甲基蓝,化学纯,北京红星化工厂;4-甲基伞形酮,分析纯,北京市化学试剂公司。2-壬基苯并咪唑、2-癸基苯并咪唑、2-十一烷基苯并咪唑实验室自制。

10 mL微量滴定管、50 mL具塞比色管、50 μL 注射器,天津市玻璃仪器厂;20 W灯,北京市化学试剂公司;89HW-1型恒温磁力搅拌器,上海市雷磁仪器厂。

1.3 实验方法

亚甲基蓝溶液的配制:准确称取0.1480 g亚甲基蓝固体、1.2 g硫酸及5.0 g硫酸钠,溶于100 mL去离子水中。

十二烷基硫酸钠标准溶液(SDS)的配制与标

收稿日期:2003-06-10

基金项目:教育部重点材料项目(MKPT-02-176)

第一作者:男,1978年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: wangdane@sohu.com

定:准确称取 105 下烘至恒质量的十二烷基硫酸钠固体 3.3769 g 溶于 1 000 mL 去离子水中。准确称取 1.1665 g 溴代十六烷基吡啶溶于 500 mL 去离子水中。准确量取 10 mL 溴代十六烷基吡啶溶液,移入 50 mL 比色管中,再向比色管中加入 1 mL 亚甲基蓝溶液、25 mL 氯仿,用十二烷基硫酸钠标准溶液滴定至两相颜色一致。同时,在相同的实验条件下滴定空白溶液。十二烷基硫酸钠标准溶液的浓度可按式(1)计算

$$c_{\text{SDS}} = \frac{m \times 10.00}{0.40246 \times 500 \times (V_1 - V_0)} \quad (1)$$

式中: c_{SDS} 十二烷基硫酸钠标准溶液浓度(mol/L), m 溴代十六烷基吡啶的质量(g),此处为 1.1665 g, V_1 消耗的十二烷基硫酸钠标准溶液的体积(mL), V_0 空白实验所消耗的十二烷基硫酸钠标准溶液的体积(mL)。

亚甲基蓝分相逆滴定法:分别称取 0.5 g 2-壬基苯并咪唑、2-癸基苯并咪唑、2-十一烷基苯并咪唑,用 1 mol/L 的硫酸溶液定容至 50 mL。移取上述溶液各 1 mL 分别置于 3 个 50 mL 具塞比色管中。再分别向其中加入 10 mL 1 mol/L 的硫酸溶液,剧烈振荡后静置 3 到 5 min,然后各加入 1 mL 亚甲基蓝溶液、25 mL 氯仿,用十二烷基硫酸钠标准溶液滴定。

终点的确定:滴定初期水相为深蓝色,有机相为无色,每滴加 2 mL 十二烷基硫酸钠标准溶液都需要加塞剧烈振荡。若振荡后两相的分离速度变快,每次滴加的体积要减少,接近终点时,每滴加一滴标准溶液就需振荡,并用白瓷板作为背景观察,如两层的蓝色一致即达到终点。

本实验同时要做空白实验,每种物质做 6 个样

品的平行实验, w_1 为双相滴定法测得的样品纯度,按式(2)计算

$$w_1 = \frac{(V_1 - V_0) \times c_{\text{SDS}} \times M \times 50}{m \times 1000} \times 100\% \quad (2)$$

式中: c_{SDS} 为十二烷基硫酸钠标准溶液浓度(mol/L), m 样品的质量(g), V_1 为消耗的十二烷基硫酸钠标准溶液的体积(mL), V_0 为空白实验所消耗的十二烷基硫酸钠标准溶液的体积(mL), M 为样品的摩尔质量(g/mol)。

结果的验证:本实验的结果采用经本实验室改进并经过高效液相色谱验证的薄层-非水滴定法进行验证。采用体积比为 35 65 的乙酸乙酯-苯混合液作为展层剂,4-甲基伞形酮作为显色剂,将一定量的样品进行分离提纯。再用丙酸将样品洗脱,最后用高氯酸标准溶液进行非水滴定。 w_2 为非水滴定法测得的样品纯度,按式(3)计算

$$w_2 = \frac{(V_1 - V_0) \times c_{\text{HClO}_4} \times M}{m \times 1000} \times 100\% \quad (3)$$

式中: c_{HClO_4} 高氯酸标准溶液的浓度(mol/L), V_1 消耗的高氯酸标准溶液的体积(mL), V_0 空白实验所消耗的高氯酸标准溶液的体积(mL)。

2 结果与讨论

2.1 滴定结果

经标定: $c_{\text{SDS}} = 0.01120 \text{ mol/L}$, $c_{\text{HClO}_4} = 0.1015 \text{ mol/L}$,用亚甲基蓝分相逆滴定法分析所用的样品质量分别为 2-壬基苯并咪唑 0.5123 g,2-癸基苯并咪唑 0.5146 g,2-十一烷基苯并咪唑 0.5234 g。结果如表 1,2 所示。

表 1 亚甲基蓝分相逆滴定法分析 3 种 2-长碳链取代苯并咪唑的含量

Table 1 Determination of the purity of three 2-long carbon chain substituted benzimidazoles by reversed titration using methylene blue

样品号	2-壬基苯并咪唑			2-癸基苯并咪唑			2-十一烷基苯并咪唑		
	V_1/mL	V_0/mL	$w_1/\%$	V_1/mL	V_0/mL	$w_1/\%$	V_1/mL	V_0/mL	$w_1/\%$
1 [#]	3.700	0.105	95.88	3.555	0.105	96.86	3.365	0.105	94.87
2 [#]	3.705	0.105	95.94	3.560	0.105	96.92	3.370	0.105	94.93
3 [#]	3.700	0.105	95.88	3.555	0.105	96.86	3.365	0.105	94.87
4 [#]	3.705	0.105	95.94	3.560	0.105	96.92	3.365	0.105	94.87
5 [#]	3.700	0.105	95.88	3.555	0.105	96.86	3.370	0.105	94.93
6 [#]	3.700	0.105	95.88	3.560	0.105	96.92	3.365	0.105	94.87
w_1			95.90			96.88			94.89
相对误差			0.17			0.18			0.15

表 2 薄层-非水滴定法分析 3 种 2-长碳链取代苯并咪唑的含量

Table 2 Determination of the purity of three 2-long carbon chain substituted benzimidazoles by TLC-nonaqueous titration

样品号	2-壬基苯并咪唑				2-癸基苯并咪唑				2-十一烷基苯并咪唑			
	<i>m</i> /g	<i>V</i> ₁ /mL	<i>V</i> ₀ /mL	<i>w</i> ₂ /%	<i>m</i> /g	<i>V</i> ₁ /mL	<i>V</i> ₀ /mL	<i>w</i> ₂ /%	<i>m</i> /g	<i>V</i> ₁ /mL	<i>V</i> ₀ /mL	<i>w</i> ₂ /%
1 [#]	0.0970	3.805	0.050	95.86	0.0875	3.285	0.050	96.82	0.1034	3.600	0.050	94.87
2 [#]	0.1021	4.000	0.050	95.81	0.0923	3.465	0.050	96.88	0.1058	3.685	0.050	94.85
3 [#]	0.0917	3.600	0.050	95.87	0.0964	3.615	0.050	96.84	0.0979	3.410	0.050	94.76
4 [#]	0.0894	3.510	0.050	95.85	0.1027	3.850	0.050	96.89	0.0968	3.375	0.050	94.83
5 [#]	0.1079	4.225	0.050	95.83	0.1053	3.945	0.050	96.85	0.0945	3.295	0.050	94.80
6 [#]	0.0872	3.42	0.050	95.86	0.0942	3.535	0.050	96.88	0.1029	3.585	0.050	94.84
\bar{w}_2				95.85				96.86				94.81

由上表可见,三种物质用亚甲基蓝逆滴定法分析的相对误差分别为 0.17%, 0.18%, 0.15% 都小于千分之二,可以认为该方法的精确度足够高;同时与薄层-非水滴定法相比,两种方法的结果也极为接近,可以认为该方法的准确度也足够高。

2.2 酸度的影响

在运用本实验进行分析时,需要在样品溶液中加入 10 mL 硫酸溶液,这样做的第一个目的是将 2-烷基苯并咪唑分子阳离子化(即起到阳离子化试剂的作用),使 2-烷基苯并咪唑分子酸化成为季铵盐阳离子后再进行分析。该过程大约需要 3~5 min。第二个目的是破坏可能存在的微量与 2-烷基苯并咪唑形成的络合物。根据文献[4-6], Cu^{2+} 可与 2-烷基苯并咪唑形成配位数为 4 的稳定络合物,但是二者的络合能力随着溶液的 pH 值降低而减弱。以 2-十一烷基苯并咪唑为例,当体系的 pH 为 3.34 的时候,其稳定常数降为 0.36。在本实验中,体系的 pH 值远小于 3.34。因此,可以认为可能存在的微量 Cu^{2+} 对实验结果的影响可以忽略不计。

2.3 亚甲基蓝用量的影响

当亚甲基蓝浓度比较低(0.1%)的时候,反应体系的颜色较淡,容易出现滴定终点提前的情况;而当亚甲基蓝的浓度较大(0.2%)时,反应体系的颜色太深,容易出现过滴现象。经过与薄层-非水滴定法的结果做对比实验,最终确定亚甲基蓝的质量分数为 0.15%,用量为 1 mL 时,效果最佳。即在滴定终点(有机相和水相的颜色一致)时,多加一滴滴定液可以清楚的看到有机相的颜色要深于水相。

2.4 水相与有机相比例的影响

在实验过程中,发现水相与有机相的比例对分

析结果有一定的影响。当水相所占的比例较大的时候,分析结果偏低。通过与薄层-非水滴定的实验结果比较,发现水相和有机相的体积比约为 1:2 时效果最佳。

2.5 本法的局限性^[3]

本法适用于长碳链季铵盐,长碳链烷基吡啶盐和长碳链脂肪族铵盐等阳离子表面活性剂的定量,但是对于 C_8 以下的低级烷基和在酸性溶液中溶解性比较差的长碳链烷基的阳离子表面活性剂的分析不适用。

3 结 论

本文采用了亚甲基蓝分相逆滴定法分析了 2-壬基苯并咪唑、2-癸基苯并咪唑、2-十一烷基苯并咪唑 3 种物质的含量。与以前使用的薄层-非水滴定法相比,准确度相似,精确度足够,且样品不需预处理,操作简便,快捷。

参 考 文 献

- [1] 方国桢,方梅,林维明. 滴定分析[J]. 分析试验室, 1997,16(6):82-101
- [2] Maurizio Massaccesi. Two-phase titration of some imidazole derivatives in pharmaceutical preparations[J]. Analyst, 1986,111:987-989
- [3] 赵新宇,强西怀,张昭. 亚甲基蓝两相逆滴定法测定亚硫酸化油的磺化值[J]. 皮革化工, 2001,18(1):28-30
- [4] Kayazono Yoshihisa, Miyajina Yoshihiro, Kato Hirotda. 重防食被覆铜材[P]. J Pn, 04010135. 1993-07-12
- [5] Shiji Yoshida, Hatsuo Ishida. The effect of chain length on the thermal stability of 2-alkylimidazoles on copper and

- 2-alkylimidazoloto copper () complexes[J]. Applications of Surface Science, 1985, 20:497 - 511
- [6] Shuji Yoshida, Hatsuo Ishida. A study on the orientation of imidazoles on copper as corrosion inhibitor and possible adhesion promoter for electric devices[J]. J Chem Phys, 1983, 78(11):6960 - 6970

Determination of purity of 2-long carbon chain substituted benzimidazole using two-phase titration

Wang Lei Pang Zheng-zhi Lu Yan-hua Wei Hua

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The purity of three 2-substituted benzimidazoles were determined by reversed titration using methylene blue. Compared with the TLC-nonaqueous titration, the result of this method is accurate and veracious.

Key words: two-phase titration; reversed titration using methylene blue; 2-substituted benzimidazole

(责任编辑 朱晓群)

高性能无卤阻燃电缆料的制备技术 通过北京市科委主持的技术鉴定

2003 年 10 月 11 日由北京化工大学材料学院张立群等及该校精细化工厂共同完成的项目“高性能无卤阻燃电缆料的制备技术”通过了由北京市科委主持的技术鉴定。鉴定委员会上专家们听取了项目工作报告、研制报告、测试报告、用户报告、查新报告等,经认真讨论,一致认为该无卤阻燃电缆料达到国际同类产品的先进水平。

该制备技术以线形低密度聚乙烯和 EVA 为基体,成功地开发了两种非交联型无卤阻燃电缆料。对于无卤含磷阻燃电缆料,在国内首次采用纳米氢氧化镁低填充与红磷协效阻燃的新方法,并且利用表面改性技术进一步削弱纳米氢氧化镁的网络结构,加强其分散,获得所需要的流动性能,研制出了一种新的与普通无卤阻燃电缆料相比具有强度、阻燃、耐热等综合性能优良的无卤含磷阻燃电缆料,达到国际同类产品的先进水平。采用微米氢氧化镁高填充的技术思路和两种不同表面处理状态的微米氢氧化镁并用、及与少量含硅填料协效阻燃的方法,解决了高阻燃、高强度、流动性好、耐热性好之间难以平衡的技术难题,研制出一种综合性能优良的无卤非磷阻燃电缆料。